BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER ISOMEREN

MONO- UND DI- NITRO- DERIVATE

DER UNSYMMETRISCHEN

(α)-m-XYLOLSULFONSÄURE.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

EMIL SCHMIDT
AUS BARLEBEN.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Seiner lieben Mutter

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0040

Beim Nitrieren der unsymmetrischen (α) m-Xylolsulfonsäure würde man der Theorie entsprechend die Bildung von sieben Nitro-Sulfonsäuren zu erwarten haben. Und zwar derivieren durch Ersatz je eines der noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome durch eine Nitrogruppe drei isomere Mononitrosäuren, von welchen jede einzelne durch weiteres Nitrieren die Bildung zweier Dinitrosäuren annehmen lässt. Da jedoch je eine der aus einer Mononitrosäure erhaltenen Dinitrosäuren mit je einer der aus der zweiten und dritten erhaltenen identisch ist, so würden noch drei Dinitrosäuren resultieren. Schliesslich wäre noch eine Trinitrosäure denkbar.

Bis jetzt ist nur eine Mononitrosäure bekannt, die von Beilstein[1]) durch Sulfonieren des Nitro-m-Xylol's erhalten wurde, und für welche durch Harmsen[2]) für die Nitrogruppe, wenn in der m-Xylolsulfonsäure die Methylgruppe mit 1 bezeichnet ($C_6H_2\overset{1}{C}H_3,\overset{3}{C}H_3SO_3\overset{4}{H}$) wird, die Stellung 6 dadurch nachgewiesen wurde, dass er zu derselben Säure, welche er durch Sulfonieren des α-m-Nitroxylol's erhielt, durch Nitrieren der α-m-Xylolsulfonsäure gelangte.

Neuerdings ist von Limpricht und van Riesen[3]) dieselbe Säure durch Eintragen der m-Xylolsulfonsäure in rauchende Salpetersäure erhalten und näher characterisiert worden, und ausserdem von Limpricht und Gronow[4]) eine Dinitroxylolsulfonsäure dargestellt worden.

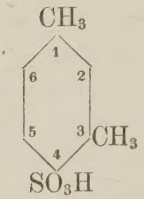
[1]) Ann. 144. p. 272.
[2]) Berl. Ber. XIII p. 1559.
[3]) Berl. Ber. XIX p. 2100.
[4]) Berl. Ber. XIX p. 2101.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass, wenn bei aromatischen Körpern, je nach der Natur der Verbindung selbst und je nach der Art der Substituenten, letztere auch im Allgemeinen eine bestimmte Stellung mit Vorliebe einnehmen, es doch meist immer gelingt, in Folge eines Bestrebens der Natur, sich so vielseitig als möglich zu entwickeln, wenn die Möglichkeit zur Bildung isomerer Verbindungen gegeben ist, unter geeigneten Bedingungen auch diese zu erhalten. So schien es denn auch von Interesse, festzustellen, inwieweit die Darstellung der isomeren Mononitro- resp. Dinitro-Derivate der m-Xylolsulfonsäure oder ev. einer Trinitrosäure erreicht werden konnte. Da nun jetzt die m-Xylolsulfonsäure fabrikmässig gewonnen wird und somit in jeder beliebigen Quantität bequem zur Verfügung steht, unternahm ich es auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Ad. Claus Versuche in dieser Richtung anzustellen, und es ist mir auch gelungen, sämmtliche drei möglichen Mononitrosulfonsäuren nebeneinander, sowie zwei Dinitro-Verbindungen der m-Xylolsulfonsäure zu erhalten. Hingegen scheint die Einführung einer dritten Nitrogruppe für das letzte Benzol-Wasserstoffatom nicht zu gelingen.

Bevor ich den eigentlichen Gang meiner practischen Untersuchungen aufnehme, sei es mir gestattet, eine theorethische Ueberlegung wiederzugeben, welche die Bildung verschiedener Nitro-Abkömmlinge der m-Xylolsulfonsäure in gewissem Grade voraussehen lässt.

Bei der Einführung einer Nitrogruppe in eine aromatische Verbindung üben bekanntlich in dieser schon vorhandene Atomcomplexe eine bestimmte orientierende Wirkung auf die Stellung der eintretenden Nitrogruppe aus. Es tritt dieselbe z. B. beim Vorhandensein einer Carboxylgruppe vorwiegend in die Metastellung ein, während die Neigung zur Besetzung der Orthostellung bedeutend geringer uud die zur Parastellung kaum vorhanden zu sein scheint. Dem entsprechend erhält man beim Nitrieren der Benzoësäure auch vorwiegend Metanitro-, in zweiter Linie etwa 20 % Orthonitro- und in kaum nennenswerthen Quantitäten die Paranitro-Benzoësäure.

In der m-Xylolsulfonsäure nun sind bereits drei Gruppen vorhanden, welche eine solche orientierende Wirkung auf die Nitrogruppe ausüben, und zwar dirigiert, wie man erfahrungsgemäss weiss, die Methyl-Gruppe vorwiegend in die Para- sowie Ortho-Stellung, während die Sulfongruppe die Metastellung bevorzugt. Demnach würde beim Nitrieren der Sulfonsäure die Ersetzung des Wasserstoffatoms bei 6, wenn, wie im beistehenden Schema veranschaulicht ist, Methyl mit 1 bezeichnet wird.



Durch die Nitrogruppe, also die Bildung der von Harmsen erhaltenen Mononitrosäure, in erster Linie zu erwarten sein, da in 6 den orientierenden Neigungen aller drei Gruppen entsprochen ist. Weiterhin ist auch die Besetzung der Stellung 2 vorauszusehen, da auf diese die beiden Methylgruppen sowohl, als auch die Sulfongruppe hinweisen. Für 5 dagegen spricht keine derselben, und somit war die Bildung einer dritten Mononitrosäure in grösserer Menge kaum anzunehmen.

Hiermit stimmen in der That die Ergebnisse meiner Untersuchungen überein, insofern als bei allen Versuchen zur Darstellung der Mononitrosäuren[1]) stets, entweder **nur** die von Harmsen erhaltene (6)Mononitro-xylolsulfonsäure, oder doch in bei Weitem überwiegender Menge gebildet wird, während die Bildung einer zweiten Mononitrosäure, in welcher wohl für die Nitrogruppe unzweifelhaft die Stellung 2 in Anspruch genommen werden darf, und die somit als (2)Mononitro-m-xylolsulfonsäure zu bezeichnen wäre, in nur wenig wechselnden Mengenverhältnissen nebenher beobachtet werden konnte. Die Dritte der möglichen isomeren Mononitrosäuren, welche somit als (5) Mononitro-m-xylolsulfonsäure anzusprechen wäre, konnte nur beim Nitrieren grösserer Quantitäten in geringer Menge erhalten werden.

---

[1]) Der Einfachheit halber möchte ich auf Vorschlag des Herrn Professor Claus für die Nitrosäuren eine unterscheidende Bezeichnung durch Voransetzen der betreffenden Stellungszahlen wählen.

Darstellung der (6)Mononitro-m-xylolsulfonsäure.

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_2\overset{3}{\underset{6}{N}}O_2\overset{4}{S}O_3H.$$

Als Ausgangmaterial diente mir eine von Langfeldt und Reuter in Bramow bei Rostock bezogene gut krystallisierte m-Xylolsufonsäure, welche das für diese characterische Bariumsalz, sowie das hieraus erhaltene Sulfamid vom Smp. 137° C. lieferte.

Um die von Harmsen[1]) nur durch wenige Salze charakterisierte (6)Mononitrosäure genauer zu studieren, schien es rathsam, dieselbe in grösserer Menge darzustellen, und so wurden zu diesem Zwecke 500 gr. m-xylolsulfonsäure nach und nach in die fünffache Menge rauchender Salpetersäure eingetragen, worin sich dieselben unter heftiger Erwärmung und Entwicklung rother Dämpfe auflösten. Nach völligem Erkalten wurde die braungefärbte Lösung in viel Wasser gegossen, und zur Verjagung der Salpetersäure wiederholt mit Wasser im Wasserbade verdampft. Die so erhaltene freie Nitrosäure erstarrte in der Kälte zu einem Krystallbrei, der durch nebenbei entstandenes Nitroxylol braun gefärbt war. Zur Reindarstellung wurden die Krystalle in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert, wobei eine braungefärbte Lösung resultierte, aus welcher ein ganz einheitlich in Nadeln krystallisierendes Bariumsalz erhalten wurde, das erst durch wiederholtes Umkrystallisieren von den färbenden Substanzen befreit werden konnte. Zur Vermeidung des zur Reinigung, von den beim Nitrieren entstandenen färbenden Nebenprodukte nothwendigen zeitraubenden häufigen Umkrystallisierens wurde bei allen spätern Versuchen das erkaltete Reaktionsprodukt in viel Wasser gegossen, nach dem Absetzen der darin unlöslichen Verbindungen filtriert

[1]) Berl. Ber. XIII. p. 1559.

und dann auf dem Wasserbad bis zur Entfernung der flüchtigen Säuren eingedampft. Die freien Nitrosäuren wurden dann in der Regel als weisser Krystallbrei erhalten, der zur Trennung event. entstandener verschiedener Säuren in das Bariumsalz übergeführt wurde. Das auf diese Weise in langen weissen Nadeln erhaltene Bariumsalz der (6)Mononitrosäure zeigte sich, wie aus einer in den Berl. Ber. inzwischen von Limpricht erschienenen Mittheilung hervorgeht, mit dem der von van Riesen dargestellten Mononitrosäure übereinstimmend. Da diese von demselben durch die Darstellung einer Anzahl von Salzen, sowie von dem Chlorid und dem Amid der Säure, genügend characterisiert ist, blieb mir nur noch übrig, die Darstellung derselben zu wiederholen und behufs besseren Vergleiches der später von mir erhaltenen isomeren Mononitrosäuren noch die Beschreibung einiger Salze hinzuzufügen.

Das Kalium-, Barium-, Natrium- und Calcium-Salz fand ich den Angaben entsprechend. Ebenso wurde auch die aus dem Bariumsalz dargestellte, in Wasser und Säuren leicht lösliche freie Säure aus Salpetersäure, worin sie bedeutend weniger leicht löslich ist, in grossen Säulen vom Schmelzpunkt 132° C. erhalten, während Harmsen denselben zu 122° C. angiebt. Ausserdem erhielt ich die Säure jedoch auch in den von Harmsen angegebenen nadelförmigen Krystallen. Die Salze der Säure sind sämmtlich gut löslich und zeigen fast durchweg eine grosse Krystallisationsfähigkeit, und dieses gilt in gleichem Maasse auch für das Chlorid und Amid. Das Bleisalz wurde ausser in den von van Riesen angegebenen Blättchen mit 4 Molecülen Krystallwasser, aus concentrierter Lösung meist in Nadeln mit zwei Molecülen Wasser erhalten.

(6)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer.

$$[C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.N\overset{6}{O}_2.S\overset{4}{O}_3]Cu + 6\,H_2O.$$

Dasselbe wurde aus einer Lösung des Bariumsalzes durch Wechselzersetzung mit einer berechneten Menge Kupfersulfatlösung und Einengen des vom entstandenen Bariumsulfat-Niederschlag erhaltenen Filtrates dargestellt. Es ist besonders leicht löslich in heissem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten in blass-grünen Blättchen. Beim langsamen Verdunsten einer Lösung unter dem Exsiccator wurde es in dünnen, durchsichtigen grünen, bis centimeterlangen Tafeln erhalten. Es giebt sein Krystallwasser bei 110° C. leicht- und vollständig ab.

Eine Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat: 1,016 gr. bei 110° getrocknet, verloren 0,1773 gr. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 17{,}11\%$.	17,45%.

(6)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Silber.

$$[C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.N\overset{6}{O}_2.S\overset{4}{O}_3]Ag + H_2O.$$

Dasselbe wurde durch Versetzen einer Lösung des Bariumsalz mit einer solchen aus der berechneten Menge Silbersulfat bereiteten und Eindunsten des vom Barytsulfatniederschlag erhaltenen Filtrates dargestellt. Es krystallisiert in feinen weissen sehr leicht löslichen Nadeln, die am Licht sehr beständig sind, und deren Lösung, vor Licht geschützt, sich ohne nennenswerthe Zersetzung eindampfen lässt.

Eine Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat: 1,0836 gr. Substanz verloren bei 140° C. getrocknet 0,0554 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 5{,}02\%$.	5,06%.

(6)Mononitro-m-xylolsulfonchlorid

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{6}{S}O_2\overset{4}{C}l.$$

Zur Gewinnung desselben genügt es, gleiche Molecüle des völlig trockenen Natronsalzes und Phosphorsuperchlorid's in einer Schale zusammenzureiben und gelinde zu erwärmen. Alsbald tritt eine lebhafte Reaction unter starker Selbsterwärmung ein, wobei das gebildete Phosphoroxychlorid abdestilliert. Nach dem Erkalten wird das Product in Aether gelöst und zur Entfernung der anorganischen Bestandtheile mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt.

Beim Verdunsten der vom Wasser mittelst Scheidetrichter getrennten und filtrierten aetherischen Lösung schiesst das Chlorid in grossen Krystallen an, die aus Aether umkrystallisiert in prachtvoll regelmässigen Tafeln erhalten werden, deren Schmelzpunkt, mit Limpricht's Angaben übeinstimmend, bei 98° C. liegend gefunden wurde.

Das Chlorid löst sich in Aether nur mässig leicht, bei Weitem leichter dagegen in Chloroform und Benzol, woraus es weniger gut, namentlich aus letzterem fast gar nicht, krystallisiert erhalten werden kann. Es ist ausserordentlich beständig, wird durch Kochen mit Alkohol ohne Zersetzung gelöst, und krystallisiert aus dieser Lösung in kleinen farblosen Säulen. Beim Kochen mit Wasser wird es nur langsam zersetzt.

---

(6)Mononitro-m-xylolsulfamid.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{6}{S}O_2\overset{4}{N}H_2.$$

Das bei der Darstellung des Chlorid's erhaltene flüssige Reactionsgemisch wurde mit conc. Ammoniak versetzt und nach Beendigung der unter starker Wärmeentwicklung erfolgenden Umsetzung des Chlorid mit dem Ammoniak

zum Verjagen des überschüssigen Ammoniak noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das gebildete Amid in Aether gelöst und die unorganischen Substanzen durch Schütteln mit Wasser entfernt. Aus dem vom Wasser mittelst Scheidetrichter getrennten aetherischen Filtrat wurde durch Abdestillieren des Aethers das Amid erhalten, welches noch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Daraus setzt es sich bei langsamen Verdunsten der Lösung in besonders wohlausgebildeten Krystallen ab, deren Schmelzpunkt stets constant bei 187° C. gefunden wurde, während Limpricht denselben bei 179° C. liegend angiebt.

Das durch Einleiten von Ammoniakgas in eine aetherische Lösung des reinen Chlorid's vom Smp. 98° erhaltene Amid hatte den gleichen Smp. 187° C. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Versuch II.

Darstellung

der

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsäure.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.N\overset{2}{O}_2.S\overset{4}{O}_3H.$$

Da beim Eintragen der Sulfonsäure in rauchende Salpetersäure eine starke Erwärmung eintritt, versuchte ich die Reaction durch Abkühlung zu mässigen, hoffend, auf diese Weise vielleicht zu einer neuen Säure zu gelangen. Es wurden daher in 300 gr. mittelst Eiswasser gekühlter rauchender Salpetersäure ganz allmählich 100,0 gr. Sulfonsäure eingetragen, so dass eine Erwärmung kaum beobachtet werden konnte. Nach Beendigung der Reaction

wurde aus der Lösung die gebildete freie Nitrosäure auf die in Versuch I angegebene Weise dargestellt und zur Trennung event. gebildeter verschiedener Säuren in das Barytsalz durch Saturation mit Bariumcarbonat übergeführt. Aus der ziemlich concentrierten wässrigen Lösung schied sich ein ganz einheitlich in Nadeln krystallisierendes Salz ab, das unschwer als das der (6)Nitrosäure erkannt werden konnte. Es schien somit auf den ersten Blick die Bildung einer zweiten Säure nicht stattgefunden zu haben, doch war es auffallend, dass bei Anwendung von reinem Bariumcarbonat ein verhältnissmässig grösserer Rückstand ungelöst geblieben war. So drängte sich die Vermuthung auf, es möchte eine, mit Barium ein unlösliches Salz bildende, Säure entstanden sein, und um diese dann durch Versetzen mit Schwefelsäure event. zu gewinnen, kochte ich den Rückstand zur Entfernung der etwa noch vorhandenen löslichen Salze lange Zeit mit einer grössern Menge Wasser aus. Beim Filtrieren dieser kochend heissen Lösung zeigte sich, dass in dem Rückstand ein in viel heissem Wasser lösliches Bariumsalz enthalten war, das schon während des Filtrierens in glänzenden Blättchen auskrystallisierte. Durch wiederholtes Auskochen wurden etwa 5,0 gr. dieses schwer löslichen Salzes erhalten. Auf Platinblech erhitzt, verkohlte es unter Aufblähen und gelindem Verpuffen, wie es namentlich den Bariumsalzen der Nitro-derivate der m-Xylolsulfonsäure eigenthümlich ist. Nachdem durch eine Bariumbestimmung festgestellt war, dass das Salz einer Mononitrosäure vorlag, kam es darauf an, grössere Mengen desselben zu erhalten und zu diesem Behufe wurden 500,0 gr. der Sulfonsäure mit 1,5 Kilo rauchender Salpetersäure in der vorhin angegebenen Weise unter Abkühlung und ganz allmähligem Eintragen nitriert.

Nach achttägigem Stehen dieses Reactionsgemisches in der Kälte hatten sich daraus grosse nadelförmige Krystalle

abgeschieden, die durch Umkrystallisieren aus Salpetersäure in den charakteristischen Säulen der (6) Mononitrosäure von Smp. 132° C. erhalten wurden. Aus dem von den Krystallen abgegossenen Reactionsgemisch wurden auf die gewöhnliche Weise die freien Nitrosäuren als weisser Krystallbrei erhalten, der zur Trennung derselben in die Bariumsalze übergeführt wurde. Nachdem durch Auslaugen mit mässig warmem Wasser die leicht löslichen Salze entfernt sind, wird durch Auskochen des Rückstandes mit viel Wasser das schwer lösliche Salz der neuen Nitrosäure sofort rein erhalten.

In Folge dieser geringen Löslichkeit jedoch ist das einfache Auskochen eine langwierige und zeitraubende Operation, und daher wurde es für die spätere Gewinnung grösserer Mengen als bei Weitem practischer gefunden, die Lösung in einem mehrere Liter fassenden Rundkolben durch Einleiten überhitzten Wasserdampfes vorzunehmen. Es empfiehlt sich fernerhin, die Filtration mittelst Saugpumpe zu beschleunigen, da im andern Falle das sich ausscheidende Salz Trichterröhre und Filterporen verstopft und somit ein häufiges Erneuern des Filters erheischt. Nach dem Erkalten haben sich die glänzenden Krystallblättchen als voluminöser Niederschlag am Boden des Gefässes abgesetzt.

Aus der Lösung dieses Bariumsalzes wurde durch Versetzen mit Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats die freie (2)Nitro-xylolsulfonsäure erhalten. Dieselbe ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und erstarrt daraus zu einer aus kleinen weissen Blättchen bestehenden Krystallmasse. Sie enthält, so krystallisiert, ein Molecül Krystallwasser, welches sie beim Trocknen über Schwefelsäure theilweise, bei 100° C. völlig verliert, und schmilzt dann constant bei 144° C. (uncorr.). Sie ist ferner leicht löslich in Säuren und namentlich entgegen dem Verhalten der (6)Mononitrosäure auch in Salpetersäure. Etwas schwerer dagegen löslich in Schwefelsäure, kann

sie daraus unter dem Exsiccator in wasserfreien, durchsichtigen, regellos blättrigen Krystallen erhalten werden. Sie ist ferner löslich in Alkohol und wasserhaltigem Aether, unlöslich dagegen in absolutem Aether, in Petroläther, Benzol und Chloroform. Die Salze dieser Säure sind durchweg schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der (6)Nitrosäure und zeigen mit Ausnahme des Kalk- und Blei-Salzes eine noch grössere Krystallisationsfähigkeit als jene.

Eine Wasserbestimmung mit der aus Wasser krystallisierten Säure und die Stickstoff-Bestimmung sowie die Verbrennung der entwässerten Säure gaben folgende Werthe:

0,5367 gr. Substanz bei 100° C. getrocknet verloren 0,0374 gr. H_2O.

0,2683 gr. Substanz der wasserfreien Säure mit Bleichromat verbrannt gaben bei 10° C. und einem Barometerstand von 730 mm. 14,6 cbcm. N., entsprechend 0,0167 gr. N.

0,2938 gr. Substanz mit Bleichromat verbrannt ergaben 0,4490 gr. CO_2, entsprechend 0,1225 gr. C. und 0,1080 gr. H_2O, entsprechend 0,0120 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 6,97%	7,33%
C = 41,69%	41,56%
H = 4,08%	3,89%
N = 6,23%	6,06%.

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Kalium.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.N\overset{2}{O}_2S\overset{4}{O}_3K + {}^1/_2H_2O.$$

Es wurde erhalten aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit der entsprechenden Menge Kaliumcarbonat. Das vom entstandenen Bariumsulfatniederschlag erhal-

tene Filtrat wurde durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Bei langsamem Verdunsten der Lösung erhält man das Salz in kleinen farblos durchsichtigen Täfelchen, die mässig leicht löslich sind in kaltem Wasser.

Eine Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,6234 gr. Substanz verloren nach dem Trocknen bei 140—150° 0,0195 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 3{,}13\%$	$3{,}24\%$.

---

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Natrium.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{4}{S}O_3Na + H_2O.$$

Wurde wie das Kaliumsalz aus einer Lösung des Bariumsalzes durch Wechselzersetzung mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonatlösung und Einengen der vom entstandenen Bariumcarbonatniederschlages abfiltrierten Lösung gewonnen. Es krystallisiert in grossen weissen, durchscheinenden dünnen Blättchen mit einem Molecül Wasser und ist in kaltem Wasser mässig leicht löslich. Eine Wasser- und Natrium-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,7655 gr. Substanz bei 130 -140° C. getrocknet verloren 0,0466 gr. H_2O.

0,2793 gr. des lufttrockenen Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0745 gr. Na_2SO_4, entsprechend 0,0241 gr. Na.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 6{,}47\%$	$6{,}64\%$
$Na = 8{,}63\%$	$8{,}48\%$

---

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Barium.

$$[C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3]_2Ba.$$

Wie schon erwähnt durch Saturieren der freien Säure mit Bariumcarbonat erhalten, scheidet es sich aus heisser Lösung als voluminöser Niederschlag in Form von kleinen glänzenden Blättchen ab, die durch langsames Krystallisieren aus verdünnter Lösung in grossen, prachtvoll silberglänzenden Blättchen erhalten werden können. Es ist dasselbe, wie schon angeführt wurde, ausserordentlich schwer löslich, und zwar gelingt die Lösung von 1 Theil des Salzes in 250 Theilen Wasser erst nach anhaltendem Kochen vollständig. In ähnlicher Weise ist es in verdünnter Salzsäure ohne Zersetzung löslich und wird selbst durch conc. Salzsäure nur langsam zersetzt.

1,2310 gr. des fein verriebenen Salzes längere Zeit bei 180—190° C. behufs Wasserbestimmung getrocknet, verloren Nichts an Gewicht. Eine Bariumbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2170 gr. Subst. hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0838 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,0493 gr. Ba.

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 22,72 %.	22,95 %.

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Calcium.

$$[C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3]_2Ca.$$

Dasselbe wurde wie das vorige aus der freien Säure durch Neutralisieren mit reinem Calciumcarbonat dargestellt. Es ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus wasserfrei in warzig angeordneten, kleinen weissen Blättchen.

0,6178 gr. verloren bei 180—190° nichts an Gewicht.

Eine Calcium-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2552 gr. Substanz hinterliessen nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 0,0653 $CaSO_4$ entsprechend 0,0192 gr. Ca.

Gefunden:	Berechnet:
Ca = 7,52 %	8,00 %

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Blei.

$$[C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . N\overset{2}{O}_2 . S\overset{4}{O}_3]_2Pb.$$

Wurde aus der freien Säure durch Saturation mit reinem Bleicarbonat erhalten. Es krystallisiert wasserfrei in noch etwas weniger leicht, als das Kalksalz löslichen kleinen, rein weissen Blättchen.

0,7283 gr. Subst. behufs Wasserbestimmung bei 150° getrocknet, verloren Nichts an Gewicht.

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer.

$$[C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . N\overset{2}{O}_2 . SO_3]_2Cu + 2H_2O.$$

Eine heisse Lösung des Bariumsalzes wurde mit der entsprechenden Menge Kupfersulfatlösung versetzt und das vom entstandenen Bariumsulfat-Niederschlag erhaltene Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Kupfersalz ist in heissem Wasser leicht, mässig leicht dagegen in kaltem löslich und krystallisiert daraus in kleinen blauen Täfelchen, die namentlich beim langsamen Verdunsten der Lösung in besonders gut ausgebildeten Tafeln erhalten werden können.

0,6797 gr. Subst. behufs Wasserbestimmung bei 120—130° getrocknet verloren 0,0435 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 6,40 %	6,44 %

(2)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Silber.

$$C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . N\overset{2}{O}_2 . S\overset{4}{O}_3Ag + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Bei einem Versuch, dasselbe aus einer Bariumsalzlösung durch Versetzen mit Silbernitratlösung abzuscheiden, zeigte sich, dass eine Umsetzung nicht stattfand, vielmehr krystallisiert das Bariumsalz unverändert heraus. Es wurden daher die aus gleichen Molecülen des Bariumsalzes wie Silbersulfates bereiteten Lösungen vermischt, und aus dem vom Bariumsulfat-Niederschlag erhaltenen Filtrat durch Einmengen im Wasserbad an einem vor Licht möglichst geschützten Ort das Silbersalz erhalten. Es sind in Wasser leicht lösliche weise Blättchen, die im trockenen Zustand am Licht sehr beständig sind und selbst beim Verdunsten in wässriger Lösung nur unerheblich zersetzt werden.

Eine Wasser- und Silber-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2042 gr. Subst. verloren bei 120 ° C. getrocknet 0,0275 gr. H_2O.

0,2042 gr. Subst. ergaben 0,0854 AgCl entsprechend 0.0643 Ag.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 2,90 %.	2,60 %.
Ag = 31,44 %.	31,05 %.

---

(2)Mononitro-m-xylolsulfonchlorid.

$$C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . N\overset{2}{O}_2 . S\overset{4}{O}_2Cl.$$

Wie schon bei der Darstellung des Chlorid's der (6)Nitrosäure genauer ausgeführt, wird dasselbe durch Zusammenreiben etwa gleicher Molecüle des völlig trockenen Natriumsalzes mit Phosphorsuperchlorid erhalten Bei Anwendung von erwärmten Gefässen tritt nach einigem

Zusammenreiben eine Umsetzung schon ohne weitere Wärmezufuhr unter starker Selbsterwärmung und Verflüssigung des Gemisches ein. Wenn nothwendig wird zur Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorid noch einige Zeit auf 110° erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Chorid durch Lösen in Aether und, zur Entfernung der anorganischen Producte, nach Schütteln mit Wasser aus dem von letzteren mittelst Scheidetrichter getrennten aetherischen Filtrat durch Verdunstenlassen des Aethers in wenig gefärbten Krystallen gewonnen, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether leicht rein in farblosen, wohl ausgebildeten Säulen erhalten werden können, deren Schmelzpunkt constant bei 96° C. (uncorr.) gefunden wurde. Wenn nun schon in dem Schmelzpunkt dieses Chlorid's kaum ein nennenswerther Unterschied liegt gegenüber dem Chlorid der (6)Nitrosäure, so unterscheiden sich beide doch unverkennbar schon äusserlich in ihrer Krystallform, namentlich aber durch ihre Löslichkeit in Aether, worin das Chlorid vom Smp. 96° C. bedeutend leichter löslich ist. Dasselbe löst sich ebenfalls leicht in Chloroform, Benzol- und absoluten Alkohol.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2405 gr. Subst. ergaben 0,1375 gr. AgCl,
entsprechend 0,0340 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl. = 14,13%	14,23%

---

(2)Mononitro-m-xylolsulfamid.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{S}O_2NH_2.$$

Das bei der Darstellung des Chlorid's der (2)Nitrosäure erhaltene flüssige Reactionsgemisch, welches beim innigen Mischen gleicher Molecüle des völlig trockenen

Natriumsalzes, und Phosphorsuperchlorid's entsteht, wurde durch Versetzen mit conc. Ammoniak in das Amid übergeführt, welches nach Verjagen des überschüssigen Ammoniak's aus dem aetherischen Filtrat in der früher angegebenen Weise erhalten wird. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether und Alkohol gereinigt, bildet es, namentlich aus letzterem, wohl ausgebildete farblose Säulen vom Smp. 172° C. (uncorr.) Es ist in den beiden genannten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, ebenso auch in Benzol und Chloroform.

Stickstoffbestimmung, und Verbrennung ergaben folgende Werthe.

0,2157 gr. Subst. lieferten bei 15° C. und 735 mm Barometerstand 24,4 Cbcm., entsprechend 0,0269 gr. Stickstoff.

0,2617 gr. Subst.ergaben 0,3991 gr. CO_2, entsprechend 0,1090 gr. C und 0,1062 gr. H_2O = 0,0118 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,46%	12,17%
C = 41,65%	41,74%
H = 4,51%	4,35%.

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsäure.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3H.$$

Um mich zu überzeugen, in wie weit die im Versuch II erhaltene Barytsalzlösung ein einheitliches Salz, also nur das der (6)Nitrosäure enthielt, wurde dieselbe zum Zwecke einer fractionierten Krystallisation eingeengt. Anfänglich schieden sich daraus Nadeln ab, welche unschwer als das Salz der bekannten Säure zu erkennen waren. Aus den letzten etwas gelbbraunen Mutterlaugen hingegen wurde eine gefärbte undeutliche Krystallabschei-

dung erzielt, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren aus verdünnter Lösung zum grössten Theil in das in Nadeln krystallisierende Salz übergeführt werden konnte. Ausserdem indessen gelang es, ein zweites Bariumsalz zu isolieren, das unzweifelhaft mit dem ersteren nicht identisch ist, da es aus concentrierter Lösung nur in pulveriger Abscheidung, aus verdünnter Lösung erst nach mehrtägigem, oft wochenlangen Stehenlassen in halbkugeligen Warzen erhalten werden konnte, während jenes, sobald es von den färbenden Beimengungen befreit ist, selbst aus ganz concentrierter Lösung in gut ausgebildeten Nadeln krystallisiert. N. R. Eine Bariumbestimmung zeigte, dass auch dieses Salz als das einer Mononitro-m-xylolsulfonsäure, also der dritten möglichen Mononitrosäure anzusprechen ist, für welche nach den früheren Ausführungen wohl die Bezeichnung (5) gerechtfertigt erscheinen dürfte.

Aus dem Bariumsalz wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure die freie Säure erhalten, welche aus Wasser nicht krystallisiert, sondern beim Concentrieren sich leicht bräunt und nach dem Erkalten zu einer Masse von wachsartiger Consistenz erstarrt. Etwas geringere Löslichkeit zeigt sie in Salpetersäure und daher kann sie daraus beim Verdunsten über Schwefelsäure in kleinen weissen, warzig angeordneten Blättchen erhalten werden, die ausserordentlich hygroscopisch sind und sich beim Trocknen leicht zusammenballen. Der Schmelzpunkt liegt bei 95—100° C. (uncorr.) Sie unterscheidet sich also merklich von den beiden isomeren Säuren durch ihre geringe Krystallisationsfähigkeit, die sich ebenso auch in ihren Derivaten: den Salzen, dem Chlorid und dem Amid offenbart. Die Salze sind durchweg bedeutend leichter löslich, als die entsprechenden Verbindungen der isomeren Säuren und zeigen sich bei weitem weniger krystallisationsfähig.

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Kalium.

$$C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . \overset{5}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3Ka.$$

Entsprechend den frühern Angaben wurde es durch Wechselzersetzung aus einer Lösung des Bariumsalzes mit der entsprechendenden Menge Kaliumcarbonatlösung erhalten. Dasselbe krystallisiert in kleinen rosenartig angeordneten, kaum gelblichen Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen.

0,6021 gr. behufs Wasserbestimmung getrocknet, verloren selbst nach langem Erhitzen auf 180° Nichts an Gewicht; das Salz ist also wasserfrei.

---

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Natrium.

$$C_6H_2 . (\overset{1}{C}H_3)_2 . (\overset{5}{N}O_2) . \overset{4}{S}O_3Na + 1\,H_2O.$$

Aus dem Bariumsalz durch Wechselzersetzung mit der entsprechenden Menge Natriumcarbonatlösung erhalten. Es ist fast noch leichter löslich, als jenes und krystallisiert bei langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in sternförmig gruppierten kleinen weissen Nädelchen mit einem Molecül Krystallwasser. Eine Wasser- und Natrium-Bestimmung ergab folgende Resultate:

0,5354 gr. Subst. verloren nach dem Trocknen bis zum constanten Gewicht 0,0250 gr. H_2O.

0,1716 gr. hinterliessen nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0456 gr. $Na_2SO_4 = 0{,}0148$ gr. Na.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 6,54%	6,64%
Na = 8,62%	9,09%

---

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Barium.

$$[C_6H_2.(\overset{1}{C}\overset{3}{H}_3).\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3]_2Ba + 1\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Wie schon erwähnt, wurde es aus der freien Säure durch Saturation mit Bariumcarbonat erhalten. Aus wässerigem Alkohol setzt es sich als flockige aus microscopischen Nädelchen bestehende Krystallmasse ab.

Eine Wasser- und Barium-Bestimmung ergab folgende Werthe:

2,005 gr. Subst. verloren bei 140° getrocknet 0,0835 gr. H_2O.

0,7160 gr. Subst. des lufttrockenen Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2642 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,1553 gr. Ba.

0,4738 gr. des wasserfreien Salzes hinterliessen 0,1832 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,1077 gr. Ba.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 4,11%	4,32%
I. Ba = 21,69%	21,90%
II. Ba = 22,73%	22,95%

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Calcium.

$$[C_6H_2.(\overset{1}{C}\overset{3}{H}_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3]_2Ca + 6\,H_2O.$$

Dasselbe wurde ebenfalls aus der freien Säure durch Saturieren mit reinem Calciumcarbonat erhalten. Es ist das bei Weitem am leichtesten lösliche Salz der Säure, welches beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in feinen weissen glänzenden Nädelchen mit sechs Molecülen Krystallwasser erhalten wird. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft begierig Feuchtigkeit an.

0,3024 gr. Subst. bei 130° getrocknet, verloren 0,0524 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 17,33%	17,76%

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Blei.

$$[C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3]_2Pb + 2\,H_2O.$$

Die Darstellung desselben geschah entsprechend dem Barytsalz durch Neutralisieren der freien Säure mit reinem Bleicarbonat. Es zeigte sich in Wasser, wenn auch etwas weniger, so doch immerhin noch sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in kleinen weissen Blättchen mit zwei Molecülen Wasser.

Eine Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3530 gr. bei 140—150° getrocknet verloren 0,0170 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O=4,88%	5,12%

---

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer.

$$[C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3]Cu + 6\,H_2O.$$

Das Kupfersalz wurde entsprechend den analogen Salzen durch Wechselzersetzung aus dem Bariumsalz und der berechneten Menge Kupfersulfat gewonnen. Es ist selbst in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löslich und krystallisiert beim langsamen Verdunsten unter dem Exsiccator in kleinen sternförmig gruppierten blassgrünen Nädelchen mit 6 Molecülen Wasser. Das entwässerte, farblose Salz ist sehr hygroscopisch und zieht an der Luft Feuchtigkeit an unter Wasseraufnahme und Rückbildung der grünen Farbe.

0,7110 gr. Subst. verloren beim Trocknen Wasser bei 120—130° C. 0,1218 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O=17,13%	17,11%

(5)Mononitro-m-xylolsulfonsaures Silber.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.N\overset{5}{O}_2.S\overset{4}{O}_3Ag + H_2O.$$

Die Darstellung desselben geschah analog der Darstellung der entsprechenden Salze der isomeren Säuren aus dem Bariumsalz mittelst Silbersulfat. Durch Eindunsten der vor Licht geschützten Lösung, wobei eine erhebliche Zersetzung nicht stattfindet, erhält man das Salz in kleinen kaum gelblichen Warzen, die sehr leicht löslich und im trockenen Zustand am Licht ziemlich beständig sind.

Wegen der unhandlichen Eigenschaften der freien Säure wurde eine Verbrennung sowie Stickstoff-, Silber- und Wasser-Bestimmung von diesem Salz ausgeführt, wobei folgende Zahlen gefunden wurden.

0,6530 gr. Subst. verloren bei 120—130° C. getrocknet 0,0322 gr. H_2O.

0,3029 gr. des wasserfreien Salzes ergaben bei 17° C. und 732 mm Barometerstand 12,2 Cbcm. entsprechend 0,0138 gr. N.

0,2802 gr. des lufttrockenen Salzes ergaben mit Bleichromat verbrannt 0,2745 gr. CO_2, entsprechend 0,0740 gr. C. und 0,0751 gr. H_2O, entsprechend 0,0083 gr. H.

0,1553 gr. des lufttrockenen Salzes ergaben 0,0631 gr. AgCl, entsprechend 0,0476 gr. Ag.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 4,93%	5,06%
C = 26,73%	26,96%
H = 2,96%	2,81%
N = 4,46%	4,14%
Ag. = 30.07%	30,34%

(5)Mononitro-m-xylolsulfonchlorid.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{S}O_2Cl.\overset{4}{}$$

Beim Zusammenreiben gleicher Molecüle des völlig trockenen Natriumsalzes mit Phosphorsuperchlorid beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Reaction unter Verflüssigung des Gemisches. Aus dem in der früher bei der Darstellung der analogen Chloride angegebenen Weise erhaltenen aetherischen Filtrat krystallisiert es beim Verdunsten des Aethers in farblosen regellos blättrigen Krystallen, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aether den Smp. 97° C. (uncor.) zeigten, der also dem der beiden isomeren Chloride sehr nahe liegt. Indessen unterscheidet es sich von diesen doch merklich durch seine Krystallisationsfähigkeit und durch seine leichtere Löslichkeit in den betreffenden Lösungsmitteln wie Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol. Mit Wasser gekocht, scheint es schneller zersetzt zu werden, als die Chloride der beiden isomeren Säuren.

Eine Silberbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,1854 gr. Subst. ergaben 0,1038 gr. AgCl, entsprechend 0,0257 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl. = 13,86%	14,23%.

---

(5)Mononitro-m-xylolsulfamid.

$$C_6H_2.(\overset{1}{C}H_3)_2.\overset{3}{N}O_2.\overset{5}{S}O_2Cl.\overset{4}{}$$

Das bei der Darstellung des Chlorid erhaltene flüssige Reactionsgemisch wurde durch Versetzen mit conc. Ammoniak in das Amid übergeführt und dieses dann auf die früher angegebene Weise durch Ausziehen mit Aether gewonnen. Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alko-

hol gereinigt, zeigt es einen constant Smp. von 180° C. (uncor.). Dasselbe ist in Aether und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und kann daraus nur schlecht krystallisiert erhalten werden. Aus wässerigen Alkohol scheidet es sich in kleinen weissen Nädelchen ab.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3427 gr. Subst. mit Bleichromat bei vorgelegte Kupferspirale verbrannt, ergaben bei 10,5° C. und 739,5 mm. Barometerstand 37,3 cbcm., entsprechend 0,0435 gr. N.

Gefunden:	Berechnet:
N = 12,69%	12,17%

Darstellung
der
(6.2)Dinitro-m-Xylolsulfonsäure

$C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3H.$

Versuch III.

Da die einfache Nitrierung der Xylolsulfonsäure schon in der Kälte mit rauchender Salpetersäure leicht und vollständig erreicht wird, so war anzunehmen, dass man bei Anwendung stärker wirkender Agentien, wie Salpeterschwefelsäure, zu einer Dinitrosäure gelangen würde. Nachdem ich mich durch einen Vorversuch überzeugt hatte, dass der Verlauf der Reaction in der That ein anderer ist, so hoffte ich durch Anwendung grösserer Quantitäten gleichzeitig entscheiden zu können, in wie weit dabei eine Bildung von **verschiedenen** dinitrierten Säuren erfolgt. Es wurden daher 500 gr. Sulfonsäure in ein Nitrierungsgemisch, bestehend aus 1 Kilo rauchender Salpetersäure und 1,5 Kilo gewöhnlicher englischer Schwefelsäure, nach und nach eingetragen. Die Reaction war eine ausserordentlich heftige, so dass dabei ein Erhitzen bis zur Siedetemperatur und ein Entweichen von

rothen Dämpfen stattfand. Nach dem Erkalten war die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei erstarrt und die gebildete Nitrosäure konnte durch Absaugen von dem grössten Theil der Mineralsäuren getrennt werden. Beim Auflösen der Krystallmasse in Wasser, worin der grösste Theil sehr leicht löslich, blieb ein erheblicher Rückstand, der keine sauren Eigenschaften zeigte und durch seine Unlöslichkeit in Wasser, seine Löslichkeit dagegen in heissem Alkohol, woraus er in Nadeln vom Schmelzpunkt 176° C. krystallisiert, als Trinitroxylol erkannt wurde.

Es hatte somit in Folge der heftigen Erwärmung theilweise eine Oxydation stattgefunden, in der Weise, dass die Sulfongruppe in Schwefelsäure übergeführt worden und für dieselbe eine Nitrogruppe eingetreten war.

Um festzustellen, ob verschiedene Säuren gebildet waren, wurde die Lösung des Krystallbrei's sowohl, wie auch die von diesem abgesaugte Schwefelsäure mit Bariumcarbonat neutralisiert. Es konnte jedoch aus der ersteren Lösung nur ein einheitlich in Blättchen krystallisierendes Salz und aus der letzteren nur eine geringe Menge desselben Salzes erhalten werden. Eine Analyse ergab, dass diese Blättchen das Salz einer **zweifach nitrierten** Xylolsulfonsäure sind. In der inzwischen erschienenen Mittheilung von Limpricht[1]) und Gronow war nun eine solche näher beschrieben worden, die Letzterer durch vierzehntägiges Erhitzen der Xylolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure neben der (6)Mononitrosäure erhalten hatte, deren Bariumsalz aber in Nadeln krystallisierte. Es schien somit auf diesem Wege sich eine andere Säure gebildet zu haben. Die aus meinem Bariumsalz gewonnene freie Dinitrosäure erwies sich jedoch identisch mit der von Gronow erhaltenen, da sie sowohl in ihren Eigenschaften selbst, als auch in denen ihrer Salze, sowie in den

[1]) Berl. Ber. XVIII. p. 2192.

Schmelzpunkten des Chlorid's und Amid's der Säure, welcher für das Chlorid bei 123° C., für das Amid bei 193° C. gefunden wurde, völlige Uebereinstimmung zeigt. Die Verschiedenheit der Krystallform der Bariumsalze ist demnach wohl nur auf einen Unterschied im Wassergehalt zurückzuführen, da für die von Gronow erhaltenen Nadeln drei Molecüle gefunden worden, während das in Blättchen krystallisierende Salz nur zwei Molecüle Krystallwasser enthält.

Durch die Beobachtungen in einem später angeführten Versuch findet diese Annahme ihre volle Bestätigung.

Die aus dem Bariumsalz erhaltene freie Dinitrosäure, welche beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung über Schwefelsäure als eine aus concentrisch gruppierten Nadeln zusammengesetzte Krystallmasse erhalten wird, ist etwas weniger leicht löslich in concentrierter Schwefelsäure und krystallisiert daraus in kleinen weissen Blättchen, die jedoch von der anhaftenden Schwefelsäure nicht vollständig befreit werden können, da sie an der Luft sehr leicht Wasser anziehen und zerfliessen, beim Abpressen zwischen Tonplatten aber sich zu einer Masse von wachsartiger Konsistenz zusammen ballen. Sie schmilzt durch die blosse Handwärme, ist ebenfalls leicht löslich in Alcohol und wasserhaltigem Aether, unlöslich dagegegen in Petroläther und Benzol. Die Salze sind in Wasser durchweg gut löslich und von hervorragender Krystallisationsfähigkeit. Ausser den von Gronow beschriebenen Kalium-, Barium- und Blei-Salzen habe ich zur Vervollständigung noch das Natrium-, Calcium- und Kupfer-Salz dargestellt, deren Eigenschaften in Folgendem angegeben werden.

(6.2)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Natrium.

$$C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3Na + H_2O.$$

Durch Wechselzersetzung aus Bariumsalz- und Natriumcarbonat-Lösung erhalten. Es ist in Wasser mässig leicht löslich und krystallisiert daraus in grossen weissen durchscheinenden Blättern mit 1 Molecül Krystallwasser.

1. 0282 gr. behufs Wasserbestimmung bei 140—150° getrocknet, verloren 0,0572 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 5{,}56\%$.	5,69%.

(6 2)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Calcium.

$$[C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3]_2Ca + 3\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Die Darstellung desselben geschah durch Saturation der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisiert daraus erst in der Kälte in dichten, von den Wandungen des Gefässes ausgehenden, büschelig angeordneten, weissen Krystallen die 3,5 Molecüle Wasser enthalten und an der Luft getrocknet sehr brüchig sind.

Zur Wasserbestimmung wurden 1,0889 gr. des Salzes bei 150° getrocknet sie verloren 0,1059 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 9{,}63\%$.	9,63%.

(6.2)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer.

$$[C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3]_2Cu + 2\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Den frühern Angaben entsprechend aus Bariumsalz- und Kupfersulfat-Lösung durch Wechselzersetzung erhalten. Dieses Salz ist in kaltem Wasser mässig leicht

löslich und wird namentlich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in besonders wohl ausgebildeten blaugrünen Täfelchen erhalten, welche das letzte Molecül Krystallwasser erst nach längerem Trocknen bei 150° C. völlig verlieren.

1,1648 gr. Substanz verloren bei dem Trocknen 0,0772 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 6{,}63\%$.	$6{,}84\%$.

(6.2)Dinitro-m-xylolsulfonchlorid.

$$C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_2Cl.$$

Die Darstellung geschah in der bei der Darstellung der Chloride der Mononitrosäuren angegebenen Weise. Beim Zusammenreiben des Natriumsalzes mit Phosphorsuperchlorid findet eine Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, vielmehr tritt eine Reaction erst nach Erwärmen auf etwa 150° C. ein. Das Chlorid ist in Aether ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus weniger gut; hingegen kann es aus Chloroform, worin es leicht löslich, in sehr gut ausgebildeten Krystallen mit dem Smp. 123° C. erhalten werden. Es ist ferner leicht löslich in Benzol, ohne jedoch daraus zu krystallisieren.

(6.2)Dinitro-m-Xylolsulfamid.

$$C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_2NH_2.$$

Wurde aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Ammoniak wie die ersteren erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt zeigte es den Schmelzpunkt 196° C. Es kann namentlich aus Alkohol bei sehr langsamen Verdunsten der Lösung in schönen farblos durchsichtigen, glänzenden Krystallen erhalten werden.

Versuch IV.

In Folge der anfänglichen Annahme, dass die von Gronow erhaltene Dinitrosäure eine andere sei, als die von mir dargestellte, nahm ich Veranlassung, den Versuch Gronow's in gleicher Weise zu wiederholen, und behandelte daher die Sulfonsäure mit rauchender Salpetersäure 14 Tage über freiem Feuer. Die in der gewöhnlichen Weise aus dem Reactionsprodukt erhaltenen Bariumsalze, erwiesen sich als die Blättchen der (6,2) Dinitrosäure, welche als das schwerer lösliche Salz zuerst heraus krystallisierten, während später mit diesem im Gemische die Nadeln der (6) Mononitrosäure sich abschieden. In genau gleicher Weise verlief ein Versuch, bei welchem eine weitere Nitrierung der (6) Mononitrosäure durch längeres Erhitzen mit rauchender Salpetersäure bewirkt wurde.

Nitrierung der (2)Mononitro-m-xylolsulfonsäure.

Versuch V.

Die oben gemachte Betrachtung, wonach in der m-Xylolsulfonsäure die Benzolwasserstoffatome der Stellungen 6 und 2 am leichtesten ersetzt werden, führt zu dem Schluss, dass beim Nitrieren der (2)Mononitroxylolsulfonsäure **dieselbe** Dinitrosäure entstehen muss, welche auch durch Nitrieren der (6)Mononitrosäure, sowie in allen bisher angestellten Versuchen erhalten wurde. Bei dem zu diesem Zwecke in der Weise angestellten Versuch, dass 10 gr. des schwer löslichen Bariumsalz mit einem Nitrierungsgemisch aus 20,0 gr. rauchender Salpetersäure, und 30,0 gr. rauchender Schwefelsäure einen Tag im Wasserbade erhitzt wurden, resultierte, nach Behandlung des Reactionsgemisches nach der gewöhnlichen Methode,

ganz einheitlich das in Blättchen krystallisierende Salz der (6,2)Dinitrosäure, welches durch Ueberführen in das Bleisalz noch genauer identificiert wurde.

Die Bildung einer isomeren Säure konnte auch hier nicht beobachtet werden.

Darstellung der (5.6)Dinitro-m-xylosulfonsäure.

$$C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3H.$$

Ein Versuch, der geeignet schien, die Bildung einer Trinitrosäure erwarten zu lassen, wurde in folgender Weise ausgeführt. In ein Nitrierungsgemisch von 50,0 gr. rauchender Salpetersäure, 50,0 gr. rauchender Schwefelsäure und 15,0 gr. Phosphorsäureanhydrid wurde eine Lösung von 50,0 gr. Xylolsulfonsäure in 50,0 gr. Eisessig allmählig unter Abkühlung mit Wasser eingetragen und mehrere Tage im Wasserbad, schliesslich über freiem Feuer erhitzt, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hatte. Nach völligem Erkalten wurde das Reactionsprodukt von den flüchtigen Säuren durch Behandeln nach der früher angeführten Methode getrennt. Die freien Nitrosäuren erstarrten in der Kälte in dem Gemisch der zurückbleibenden Phosphor- und Schwefel-Säure zu einem Krystallbrei, der aus einer fadenförmigen, zähen, weissen Masse zusammengesetzt war, welche durch Absaugen nur unvollständig von den Mineralsäuren getrennt werden konnte. Aus der nach Neutralisation mit Bariumcarbonat erhaltenen mässig warmen concentrierten wässrigen Lösung der entstandenen Bariumsalze krystallisierte fast ausschliesslich **ein** Salz in weissen büschlig angeordneten wolligen Nadeln, während durch Auskochen des Rückstandes das schwerer lösliche in Blättchen krystallisierende Salz der (6,2)Dinitrosäure erhalten wurde.

Bei einigem Stehen der Lösung hafteten an den weissen Büscheln stets farblose durchsichtige prismatische Krystalle an, die sich selbst mechanisch nur unvollständig davon trennen liessen und bei öfterm Umkrystallisieren der Nadeln immer wieder beobachtet wurden. Ganz frei davon, in schön weissen glänzenden Nädelchen wurde das Bariumsalz durch Lösen in möglichst wenig Wasser, Filtrieren der Lösung und Abgiessen der Mutterlauge noch vor völligem Erkalten erhalten. Es stellte sich später heraus, dass diese anhaftenden farblosen Krystalle nur eine Modification desselben Salzes mit grösserm Krystallwassergehalt repräsentieren. Es wurde nämlich in der Folge beobachtet, wie die zuerst erhaltenen Nadeln, wenn sie längere Zeit mit Wasser in Berührung bleiben, stets durch Wasseraufnahme in die andere Krystallform übergehen, welche beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Salzlösung auch direct als solche erhalten werden kann.

Durch eine Bariumbestimmung der büscheligen Nadeln hatte sich ergeben, dass dieselben das Salz einer **zweiten** Dinitrosäure sind, für welche sich, wie aus einem gleich anzuführenden Versuch hervorgeht, die Nitrogruppen als die Stellung 6 und 5 einnehmend ergeben, und die ich demnach als (6,5)Dinitro-m-xylolsulfonsäure bezeichne.

Ausser den Salzen dieser beiden Dinitrosäuren konnte ein anderes nicht isolirt werden: **Eine Trinitro-Säure war nicht entstanden.**

Die Bildung dieser (6,5)Dinitrosäure scheint jedoch von der genauen Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen abhängig zu sein, denn wenn ich auch in dem eben angeführten Versuch dieselbe in fast überwiegender Menge erhalten hatte, so ist es mir doch in allen spätern Fällen nicht wieder gelungen, eine ähnliche Ausbeute zu erzielen. In einem Falle wurde sogar, als eine Wiederholung des Versuches zur Darstellung grös-

serer Mengen der Säure in der Art angestellt wurde, dass zum Lösen der Sulfonsäure weniger Eisessig angewandt und sofort über freiem Feuer erhitzt wurde, — nur die (6,2) Dinitrosäure erhalten. Erst als der Versuch wieder so abgeändert wurde, dass die Sulfonsäure in dem doppelten Gewicht Eisessig zur Anwendung kam, im Uebrigen aber die Beibehaltung der früher angegebenen Verhältnisse stattfand und ein Erwärmen bis zur Beendigung der Entwicklung rother Dämpfe nur im Wasserbade vorgenommen wurde, resultierte ein Bariumsalz, welches in seiner Krystallform als ein Gemenge der Salze beider Dinitrosäuren erschien. Durch Ueberführen in das Bleisalz, welches zur Trennung der beiden Säuren sich als das geeignetste erwiesen hatte, stellte sich heraus, dass beide Säuren nebeneinander entstanden waren.

Die aus dem Bariumsalz durch Zersetzen mit Schwefelsäure erhaltene freie (6.5)Dinitroxylolsulfonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und erstarrt daraus zu einer aus microscopischen Blättchen bestehenden Krystallmasse. Sie ist weniger leicht löslich in Schwefelsäure und krystallisiert daraus in Blättchen, welche zwischen Tonplatten getrocknet eine andere farblose unregelmässige Krystallform annehmen, und deren Schmelzpunkt zwischen 60—70° C. liegend gefunden wurde. Sie unterscheidet sich von der (6,2)Dinitrosäure, welche bedeutend schneller schmilzt und eine mehr wachsartige Consistenz zeigt, schon in dieser Hinsicht wesentlich: Hervorragender aber zeigt sich ein Unterschied in den Salzen der beiden Säuren, da diejenigen der (6,5)Dinitrosäure erheblich leichter löslich sind und fast durchweg, mit Ausnahme des Bleisalzes, eine bei Weitem geringere Krystallisationsfähigkeit besitzen.

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Kalium

$$C_6H.(\overset{1}{C}\overset{3}{H}_3).(\overset{6}{N}\overset{5}{O}_2).\overset{4}{S}O_3Ka.$$

Dasselbe wurde aus dem Bariumsalz durch Wechselzersetzung mit entsprechender Menge Kaliumcarbonatlösung wie früher erhalten. Es ist sehr leicht löslich und krystallisiert wasserfrei in dem Bariumsalz ähnlichen zu Büscheln vereinigten weissen Nädelchen, die beim längeren Stehen mit Wasser ihre Krystallform nicht verändern.

Durch längeres Trocknen des Salzes bei 150—160° C. konnte ein Gewichtsverlust nicht beobachtet werden.

Wie dieses wurde auch das

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonsaure Natrium.

$$C_6H.(\overset{1}{C}\overset{3}{H}_3)_2.(\overset{6}{N}\overset{5}{O}_2)_2.\overset{4}{S}O_3Na+2H_2O.$$

durch Wechselzersetzung aus dem Bariumsalz mit Natriumcarbonatlösung erhalten. Es ist wie voriges sehr leicht löslich und schiesst aus concentrierter Lösung in denselben aus feinen weissen Nädelchen zusammengesetzten Büscheln an, welche ein Molecül Krystallwasser besitzen und dieselbe Eigenschaft zeigen, durch Aufnahme eines weitern Molecüles Wasser in kurze, kleine farblose Prismen überzugehen, und ebenso auch als solche aus verdünnter Lösung direkt krystallisieren. Beim Liegen an trokener Luft geben letztere leicht Wasser ab und bilden dann kleine weisse Blättchen.

Eine Wasser- und Natrium-Bestimmung ergab folgende Resultate:

1,3045 gr. Subst. verloren bei 120° C. getrocknet 0,1352 gr. H_2O.

0,5020 gr. des wasserfreien Salzes hinterliessen nach

Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1177 gr. $Na_2SO_4 = 0{,}0381$ gr. Na.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 10{,}36\%$	$10{,}78\%$
$Na = 7{,}59\%$	$7{,}72\%$.

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Barium.

$$[C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}\overset{5}{O}_2).\overset{4}{S}O_3]_2Ba + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Die Darstellung desselben geschah, wie bereits erwähnt, durch Saturieren der freien Säure mit Barium carbonat. Es ist namentlich leicht löslich in heissem Wasser, langsam in kaltem. Bemerkenswerth ist die schon oben angeführte Eigenschaft der aus concentrierter Lösung mit einem halben Molecül Wasser krystallisierenden wolligen Nadeln durch Wasseraufnahme in kurze farblos prismatische, sternförmig gruppierte Krystalle, welche 2,5 Molecüle Krystallwasser enthalten, überzugehen. Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten Salzlösung kann diese Form direkt erhalten werden.

Eine Wasser- und Barium-Bestimmung ergab folgende Resultate:

1,2570 gr. Subst. bei 150—160° C. getrocknet verloren 0,0153 gr. H_2O.

0,6425 gr. des wasserfreien Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,2132 gr. $BaSO_4$ entsprechend 0,1254 gr. Ba.

Gefunden:	Berechnet:
$H_2O = 1{,}22\%$	$1{,}29\%$
$Ba = 19{,}52\%$	$19{,}94\%$.

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Calcium.

$$[C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}\overset{5}{O}_2).\overset{4}{S}O_3]_2Ca + 5H_2O.$$

wurde ebenfalls durch Saturieren der freien Säure mit reinem Calciumcarbonat erhalten. Dasselbe ist ausser-

ordentlich leicht löslich und von geringer Krystallisationsfähigkeit. Aus der über Schwefelsäure verdunsteten Lösung erstarrt es zu einer zähen, aus microscopischen Nädelchen bestehenden weissen zusammenhängenden Masse, welche auf Tonplatten getrocknet, sich zu harten formlosen Aggregaten zusammenballt.

0,4164 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 140—150° getrocknet, verloren 0,0567 gr. H_2O.

0,2963 gr. des wassfreien Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0672 gr. $CaSO_4$ entsprechend 0,0198 gr. Ca.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 13,61%.	13,24%
Ca = 6,68%.	6,78%.

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Blei.

$$[C_6H\,.\,(\overset{1}{C}H_3)_2\,.\,(\overset{6}{N}O_2)_2\,.\,\overset{4}{S}O_3]_2Pb.+4{,}5H_2O.$$

wurde wie die beiden vorhergehenden aus der freien Säure durch Sättigen mit reinem Bleicarbonat dargestellt. Es löst sich nur langsam, doch gut in kaltem, leichter dagegen in heissem Wasser und krystallisiert ausnahmsweise gut in kaum gelblichen, wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen mit 4,5 Molecülen Wasser.

1,3711 gr. Substanz behufs Wasserbestimmung bei 140—150° getroknet, verloren 0,1339 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O = 9,77%	9,66%

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonsaures Kupfer.

$$C_6H\,.\,(\overset{1}{C}H_3)_2\,.\,(\overset{6}{N}O_2)\,.\,\overset{4}{S}O_3]_2Ca+4H_2O.$$

Die Darstellung desselben geschah aus dem Bariumsalz durch Wechselzersetzung mit Kupfersulfatlösung. Es

ist sehr leicht löslich in Wasser, und krystallisiert daraus beim langsamen Verdunsten der Lösung in sternförmig gruppierten kleinen blassgrünen Blättchen, welche im Gegensatz zu dem Salz der (6,2)Dinitrosäure das Krystallwasser bei 100—110° leicht und vollständig verlieren. Das trockene Salz zieht an der Luft unter Rückbildung seiner Farbe Wasser an.

0,9826 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach dem Trocknen 0,1050 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 10,68%.	10,51%,

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfonchlorid.

$$C_6H.(\overset{1}{C}H_3)_2.(\overset{6}{N}\overset{5}{O}_2).\overset{4}{S}O_2Cl.$$

Während bei der Darstellung des analogen Sulfonchlorids eine Einwirkung erst durch Erwärmen auf etwa 150° C. erzielt werden konnte, tritt beim Zusammenreiben des völlig trockenen noch warmen Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid bei Anwendung von erwärmten Gefässen die Reaction schon ohne weiteres ein. Das dann auf die gewöhnliche Weise mit Aether erhaltene und daraus umkrystallisierte Chlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 117—118° C. (uncorr.) Es ist in Aether, namentlich aber in Chloroform und Benzol leicht löslich, scheidet sich aus letzterem als unförmliche, farblose Krystallmasse an den Wandungen des Gefässes ab und wird selbst aus Aether nur in undeutlicher Krystallform erhalten. Es unterscheidet sich von dem Chlorid der isomeren Säure namentlich durch seine Unfähigkeit aus Chloroform zu krystallisieren, woraus jenes ja in besonders gut ausgebildeten Krystallen anschiesst.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2781 gr. Substanz lieferten 0,1319 gr. AgCl entsprechend 0,0326 gr. Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 11,72%	12,05%

(6.5)Dinitro-m-xylolsulfamid.

$$C_6H\,.\,(\overset{1}{C}H_3)_2\,.\,(\overset{6}{N}O_2)_2\,.\,\overset{4}{S}O_2NH_2.$$

Erhalten wurde dasselbe aus dem, bei der Darstellung des Chlorides resultierenden, flüssigen Reactionsproducte durch Umsetzung mit conc. Ammoniak. Das daraus in der gewöhnlichen Weise isolierte, etwas gelb gefärbte Amid konnte durch Umkrystallisieren aus Aether und Alcohol, worin es sehr leicht löslich, und daraus dann wenig gut krystallisiert, nur unvollkommen von den anhaftenden färbenden Substanzen befreit werden, dagegen gelang es, durch Auflösen in kaltem Alkohol und Versetzen der sehr verdünnten Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser eine Reinigung zu bewirken: Erwärmt man nämlich alsdann, so dass wieder völlige Lösung eingetreten ist, so wird daraus nach dem Erkalten das Amid in kleinen weissen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 158° C. liegend gefunden wurde. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt es zuerst und sublimiert dann in kleinen weissen, sich wollig zusammenballenden Nädelchen. Durch etwas stärkeres Erhitzen indessen zersetzt es sich vollständig.

Eine Stickstoffbestimmung, sowie Verbrennung des Sulfamids ergab folgende Resultate:

0,1802 gr., mit Bleichromat bei vorgelegter Kupferspirale verbrannt, lieferten bei 11° C. und 734 mm Barom. 24,6 cbcm. N., entsprechend 0,0283 gr. N.

0,2406 gr. Substanz ergaben 0,3060 gr. CO_2, entsprechend 0,0834 gr. C. und 0,0766 gr. H_2O, entsprechend 0,0085 gr. H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 34,66%.	34,91%.
H = 3,53 „	3,27 „
N = 15,70 „	15,27 „

Nitrirung der (6)Mononitro-m-xylolsulfonsäure.

Wie aus einem früheren Versuche hervorgeht, ist die Einführung einer zweiten Nitrogruppe in die (6) Mononitroxylolsulfonsäure erst durch längeres Erhitzen mit rauchender Salpetersäure zu erreichen, und es wird dann, wie leicht erklärlich, nur die (6,2) Dinitrosäure erhalten. Die Darstellung der Mononitrosäuren indessen hatte gelehrt, dass die Bildung der weniger leicht entstehenden Säuren durch Abkühlung begünstigt wird. Somit war nichts näher liegend, als ähnliche Versuche mit der (6)Mononitrosäure anzustellen, und es war nur nöthig, die sonst nothwendige Anwendung von Wärme durch stärker nitrierendwirkende Agentien zu ersetzen, wie solches in der Salpeterschwefelsäure durch die Wasser entziehende Wirkung der Schwefelsäure zu erwarten war. N. R. Ein Versuch wurde daher in der Weise angestellt, dass die zerriebene Nitrosäure in die fünffache Menge eines, aus zwei Theilen rauchender Salpetersäure und drei Theilen starker conc. Schwefelsäure bestehenden, Nitrierungsgemisches eingetragen wurde. Selbst nach zehntägiger Einwirkung in der Kälte war eine bemerkbare Reaction nicht eingetreten und die Säure war zum grössten Theil ungelöst geblieben. Nach der Neutrali-

sierung mit Baryt resultierte einheitlich das Barium-Salz der unveränderten Säure. Beim Erwärmen eines gleichen Gemisches im Dampfbade wurde eine vollständige Nitrierung erreicht, jedoch wurde nur die (6,2) Dinitrosäure erhalten.

Bei Anwendung der sechsfachen Menge eines Nitrierungsgemisches, bestehend aus 2 Theilen rauchender Salpetersäure und 4 Theilen krystallisierter Schwefelsäure, löste sich die eingetragene Nitrosäure langsam unter kaum bemerkbarer Wärmentwicklung auf. Nach einigen Tagen war in der Kälte das Reactionsgemisch zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher durch Absaugen von den Mineralsäuren zum grössten Theil getrennt werden konnte. Das daraus erhaltene Bariumsalz liess seiner Form nach — undeutliche Blättchen — die Bildung zweier Säuren vermuthen, und so wurde dasselbe zur Trennung derselben in das Bleisalz übergeführt. In der That wurden ausser den Prismen des Bleisalzes der vorwiegend entstandenen (6,2)Dinitrosäure auch, wenn schon in geringer Menge, die Tafeln des Bleisalzes der (6,5) Dinitrosäure erhalten. Es ergiebt sich schon hieraus, dass, wenn die stets in grösster Menge sich bildende Dinitrosäure als (6,2)Dinitroxylolsulfonsäure anzusprechen ist, in der andern Säure für die Nitrogruppe die Stellung 5 angenommen werden muss, da aus derselben Mononitrosäure die Bildung von nur zwei Dinitrosäuren gegeben ist.

Nitrierung der m-Xylolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure in Eisessiglösung.

Da beim Nitrieren der (6)Mononitrosäure zwei Dinitrosäuren entstehen, von denen die eine auch aus der (2) Mononitrosäure erhalten wird, so muss aus der (5)Mono-

nitrosäure nur die **zweite** event. eine **neue** Dinitrosäure beim Nitrieren gebildet werden. Und um dies festzustellen, kam es darauf an, eine grössere Quantität der (5)Mononitrosäure zu gewinnen. Es war daher zu versuchen, ob nicht durch Abänderung der Nitrierungsbedingungen eine grössere Ausbeute derselben erzielt werden konnte: Es schien nicht undenkbar, dass solches durch Verdünnen mit einem indifferenten Lösungsmittel, als welches Eisessig sich sofort empfehlen musste, zu erreichen wäre. So wurden zu diesem Behufe in einem Kolben 100 gr. mit ebensoviel Eisessig verdünnte rauchende Salpetersäure zum Sieden erhizt und hierein mittelst Scheidetrichter eine Lösung von 20,0 gr. Sulfonsäure in 100,0 gr. Eisessig langsam eintropfen lassen. Nach Beendigung der Reaction und nach völligem Erkalten wurde das Gemisch in Wasser gegossen und die in der gewöhnlichen Weise erhaltenen Nitrosäuren mit Bariumcarbonat neutralisiert. In vorwiegender Menge resultierten die Nadeln des Bariumsalzes der (6)Mononitrosäure, aber ausserdem wurde in verhältnissmässig grösserer Menge, als in den früheren Versuchen ohne Eisessig, das schwer lösliche Salz der (2)Nitrosäure erhalten, dagegen konnte eine Bildung der dritten Säure nicht beobachtet werden.

Nitrierung der m-Xylolsulfonsäure in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid.

Es blieb nun noch übrig, einen ähnlichen Versuch in der Kälte anzustellen, in welchem an Stelle der Wärmezufuhr eine nitrierende Wirkung in dieser Verdünnung durch Zusatz von wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxyd zu erreichen versucht wurde.

In ein Nitrierungsgemisch, bestehend aus einer Lösung von 10,0 gr. Phosphorsäureanhydrid in 100,0 gr. rauchender Salpetersäure wurde unter starker Abkühlung mit Schnee eine Lösung von 25,0gr. Xylolsulfonsäure in 100,0 gr. Eisessig ganz allmählig eingetragen. Nach etwa 24stündiger Einwirkung in der Kälte wurde das Reactionsprodukt in Wasser gegossen und daraus wie früher die freien Nitrosäuren erhalten. Durch Neutralisieren mit Bariumcarbonat ergab sich, dass ausser den beiden im gewöhnlichen Verhältniss gebildeten Mononitrosäuren die (5)Mononitrosäuren nur in Spuren entstanden war.

Nitrierung der (5.)Mononitro-m-xylolsulfonsäure.

Inzwischen war es mir gelungen, aus dem vom Versuch II vorhandenen braun gefärbten letzten Mutterlaugen durch Entfärben mit Thierkohle noch geringe Quantitäten des in Warzen krystallisierenden Bariumsalzes zu isolieren, und diese verwendete ich zu einem Nitrierungsversuch, indem ich das Salz in drei Theile rauchende Salpetersäure eintrug, mit fünf Theilen concentrierter Schwefelsäure versetzte und einen Tag im Wasserbade erwärmte.

Nach dem Erkalten wurde das Produkt in Wasser gegossen und daraus den früheren Angaben entsprechend die freie Dinitrosäure gewonnen, welche dann mit Bariumcarbonat neutralisiert wurden. Es resultierte ein ganz einheitlich in weissen büschelförmigen Nadeln krystallisierendes Salz, das unschwer als identisch mit dem der (6,5)Dinitrosäure zu erkennen war, zumal es auch

die Eigenschaft zeigt, durch Wasseraufnahme in die andere Krystallform überzugehen.

Die Bildung einer zweiten Säure wurde nicht beobachtet.

Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf (6.2)Dinitro-m-xylolsulfonsäure.

Der Gang meiner Untersuchungen hat gezeigt, wie die Einführung einer zweiten Nitrogruppe, wenn sie auch noch im ganzen leicht gelingt, doch schon bei Weitem langsamer vor sich geht, wie die Einführung der ersten Nitrogruppe in die Xylolfulsonsäure. Die Ersetzung des letzten Benzolwasserstoffatoms durch eine Nitrogruppe würde dem entsprechend aller Wahrscheinlichkeit nach noch schwieriger vor sich gehen, für welche Annahme ja auch ein früherer Versuch sprach, bei welchem die Bildung einer Trinitrosäure nicht erreicht worden war. Dessenungeachtet schien es denkbar, dass man durch Nitrieren der Dinitrosäure zum Ziele gelangen möchte. Zu diesem Behufe wurden 20,0 gr. Dinitrosäure mit einem Nitrierungsgemisch aus 60,0 gr. rauchender Salpetersäure und 90,0 gr. rauchender Schwefelsäure mehrere Tage über freiem Feuer erhitzt. Nach dem Erkaltem hatte eine Abscheidung von Nitrosäuren nicht stattgefunden. Letztere wurden, nachdem sie daraus in der gewöhnlichen Weise abgeschieden waren, mit Bariumcarbonat neutralisiert. Aus der gelbbraun gefärbten Lösung krystallisierte ein Bariumsalz in farblosen Nadeln, das auch bei weiterem Einengen der Mutterlaugen immer nur in derselben Form erhalten wurde. Es schien somit eine Nitrierung erreicht zu sein. Eine Wasser- und Barium-Bestimmung zeigten aber, dass es das mit 3 Moleculen Wasser krystallisierende Salz einer Dinitro-

säure, somit also der unveränderten Säure war, welches in diesem Falle in der von Gronow beschriebenen Krystallform erhalten worden. Diese Krystalle konnten durch Umkrystallisieren leicht in die mit zwei Molecülen Wasser krystallisierenden Blättchen übergeführt werden.

Nachdem nun noch ein weiterer Versuch, die Dinitrosäure durch mehrwöchentliches Erhitzen mit einem Gemisch von drei Theilen rauchender Salpetersäure mit 5 Theilen krystallisierter Schwefelsäure in eine Trinitrosäure überzuführen, resultatlos verlaufen war, muss wohl als erwiesen angesehen werden, dass die Einführung einer dritten Nitrogruppe für das letzte Benzolwasserstoffatom der m-Xylolsulfonsäure mit den bis jetzt uns zu Gebote stehenden Mitteln überhaupt nicht gelingt.

Die im vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B. ausgeführt. Es bleibt mir die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Mai 1886.

E. Schmidt.